

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-106728
(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl. C08F 20/06
C08F 2/18

(21)Application number : 11-285379 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP
(22)Date of filing : 06.10.1999 (72)Inventor : SUGIYOU YASUNARI
ITO KIICHI
SAKATA IKUKO

(54) HIGHLY WATER-ABSORBING RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a highly water-absorbing resin quick in urine absorption with high urine absorption capacity when used in paper diapers and the like.

SOLUTION: This water-absorbing resin is obtained by subjecting an aqueous monomer solution containing a water-soluble polymerizable monomer and a polymerization initiator to polymerization process. This resin thus obtained is ≥ 40 g/g in 0.9 wt.% saline solution absorption capacity and ≥ 55 ($\mu\text{m}/\text{ms}$) in the value derived by dividing the average particle diameter by $^1\text{H-NMR}$ transverse relaxation time.



【物件名】

刊行物4

刊行物
4

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-106728

(P2001-106728A)

(43)公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51)Int.Cl.
C 0 8 F 20/06
2/18

識別記号

F 1
C 0 8 F 20/06
2/18マーク*(参考)
4 J 0 1 1
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全9頁)

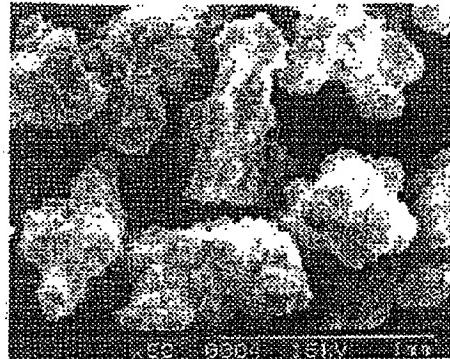
(21)出願番号 特願平11-285379
(22)出願日 平成11年10月6日(1999.10.6)(71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者 須堀 保成
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市事業所内
(72)発明者 伊藤 喜一
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市事業所内
(74)代理人 100103997
弁理士 長谷川 駿司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高吸水性樹脂

(57)【要約】

【課題】紙おむつ等に用いた場合に、尿の吸収が早く、かつその吸収容量も大きい吸水性樹脂を提供する。
 【解決手段】水溶性重合性モノマーと重合開始剤を含むモノマー水溶液を重合させて得られる樹脂であって、0.9重量%食塩水の吸水容量が4.0(g/g)以上であり、かつ平均粒子径を1H-NMR横緩和時間で除した値が5.5(μm/ミリ秒)以上であることを特徴とする高吸水性樹脂。



(2)

特開2001-106728

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性重合性モノマーと重合開始剤を含むモノマー水溶液を重合させて得られる樹脂であって、0.9重量%食塩水の吸水容量が40(g/g)以上であり、かつ平均粒子径を 1H-NMR 横緩和時間で除した値が5.5(μm/ミリ秒)以上であることを特徴とする高吸水性樹脂。

【請求項2】 平均粒子径が200~1000μmであることを特徴とする請求項1記載の高吸水性樹脂。

【請求項3】 1H-NMR 横緩和時間が7(ミリ秒)以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の高吸水性樹脂。

【請求項4】 モノマー水溶液を、重合条件下に維持されている疎水性有機溶媒中に逐次供給して懸濁重合させ、生成した樹脂粒子に、架橋剤を反応させることによって得られたものであることを特徴とする、請求項1ないし3のいずれかに記載の高吸水性樹脂。

【請求項5】 モノマー水溶液がアクリル酸の部分中和物ないしはこれを主体とするモノマーと、連鎖移動剤とを含んでいることを特徴とする、請求項1ないし4のいずれかに記載の高吸水性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高吸水性樹脂に関するものである。高吸水性樹脂は紙おむつや生理用品などの吸液性材料として、市場が拡大している。

【0002】

【従来の技術】 高吸水性樹脂としては種々のものが知られているが、水溶性重合性モノマー、特にアクリル酸の部分中和物ないしはこれを主体とするモノマーの水溶液を重合させたものが、最も好ましいものの一つと考えられている。重合は、モノマー水溶液を疎水性有機溶媒中に液滴状に分散させて懸濁重合させ、所望の粒径の樹脂粒子を直接生成させるのが好ましいが、モノマー水溶液をそのまま重合させてゲル状の重合体を生成させ、次いでこれを粉碎して所望の粒径の樹脂粒子とする方法を用いることもできる。いずれの方法で得られた樹脂粒子も、これに架橋剤を反応させて粒子表面に架橋層を形成するのが好ましいと考えられている。この架橋層の形成は、樹脂粒子の機械的強度を高め、樹脂粒子が吸水した際の形状保持能を高めると考えられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 高吸水性樹脂に要求される基本的物性はその吸水容量が大きいことであるが、それと共に樹脂が吸水しても、樹脂層を水が容易に浸透、拡散し得るという物性も要求される。すなわち紙おむつが尿を吸収する際には、紙おむつの内部に層状に存在している樹脂層に、その表面から尿が吸収されいく。尿を吸収した樹脂粒子は膨潤し、かつ軟化するので、若しこの膨潤、軟化が著しくて樹脂粒子間の間隙が

閉塞されてしまうと、尿の樹脂層内部への浸透、拡散が阻害される。その結果、樹脂層内部が未だ大きな吸水容量を残していても、尿の吸収が著しく遅くなり、紙おむつの着用者の肌を濡らして着用者に不快感をもたらす。本発明は樹脂の吸水容量が大きく、かつ樹脂が吸水しても樹脂層を水が容易に浸透、拡散し得るような高吸水性樹脂を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る高吸水性樹脂は、0.9重量%食塩水の吸水容量が40(g/g)以上であり、かつ平均粒子径を 1H-NMR 横緩和時間で除した値が5.5(μm/ミリ秒)以上であることを特徴とするものである。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明に係る高吸水性樹脂は、吸水容量が大きいことに加えて、平均粒子径を 1H-NMR 横緩和時間で除した値が5.5(μm/ミリ秒)以上であることを特徴とするものである。樹脂が吸水しても水が樹脂層内部に容易に浸透、拡散し得るためには、樹脂粒子が下記の2条件を満足することが必要であると考えられる。

① 水を吸収した場合に、樹脂粒子が膨潤し、なおかつその形状を保持し得るように、樹脂粒子を構成する鎖状分子が適度にからみ合い、かつ架橋された構造を有していて、膨潤が阻害されず、かつ過度に軟化しないこと、

② 膨潤した樹脂粒子間に大きな間隙が存在するよう、樹脂粒子の粒子径が大きいこと、

【0007】 本発明者は上記の条件①を表わす指標につき検討した結果、 1H-NMR 横緩和時間を指標とするのが適切であることを見出した。この横緩和時間は分子鎖の運動性に関係するパラメータで、横緩和時間が短い(=早く緩和する)ほど、樹脂粒子を構成する高分子鎖が、からみ合つたり架橋されている程度が大きいことを意味する。従って樹脂粒子の平均粒子径と 1H-NMR 横緩和時間の逆数との積は、上記の2条件を満足する程度を表わしていると見做すことができる。本発明に係る高吸水性樹脂は、0.9重量%食塩水の吸水容量が40(g/g-樹脂)以上であることを要する。吸水容量は50(g/g)以上、特に60(g/g)以上であることが好ましい。吸水容量が大きいことは高吸水性樹脂に要求される基本的性質であるが、一般に吸水容量の大きい樹脂は、吸水して膨潤した際の軟化が著しく、その結果、樹脂層を構成する樹脂粒子間の間隙が閉塞され易い。しかるに本発明に係る高吸水性樹脂は、平均粒子径と 1H-NMR 横緩和時間の逆数との積が5.5(μm/ミリ秒)以上、好ましくは6.0(μm/ミリ秒)以上と大きいので、樹脂が吸水しても樹脂層を構成する樹脂粒子間が閉塞され難い。本発明に係る高吸水性樹脂は、平均粒子径と 1H-NMR 横緩和時間の積が上記のとおり

(3)

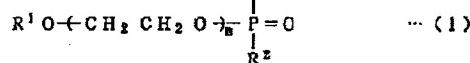
特開2001-106728

3

あることに加えて、平均粒子径は200～1000μm、特に300～800μmであるのが好ましく、また1H-NMR横緩和時間は7(ミリ秒)以下であるのが好ましい。すなわち平均粒子径が小さ過ぎるものや大き過ぎるもの、1H-NMR横緩和時間が長過ぎるものには、実用的見地からしていずれも好ましくない。

【0008】本発明に係る高吸水性樹脂は、水溶性重合性モノマーと重合開始剤を含むモノマー水溶液を、疎水性有機溶媒中に液滴状に分散させて懸濁重合し、得られた樹脂粒子に架橋剤を反応させることによって製造することができる。モノマーとしては通常はアクリル酸やメタクリル酸などの不飽和カルボン酸やアクリルアミド、メタクリルアミドなど、単官能のモノビニルモノマーが用いられる。また、これに加えて架橋剤、例えばエチレンジリコールアクリレートやN,N'-メチレンビスアクリルアミドなどのジビニルモノマー、エチレンジリコールジグリシルエーテルなどのよう上記のモノビニルモノマーの官能基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物などを少量併用することもできる。架橋剤の併用は、生成する樹脂粒子に均一な内部架橋を導入する効果がある。

【0009】モノマーとして特に好ましいのはアクリル酸であり、通常はアクリル酸をアルカリ金属やアンモニアで60%以上中和したものを用いる。中和度が小さいと吸水容量の大きい樹脂を得るのが困難となる。アクリル酸の中和度は70～90%、特に75～85%であるのが好ましい。モノマー水溶液のモノマー濃度は、部分中和した状態で35重量%以上であるのが好ましい。これよりも低濃度では、生成した樹脂粒子の脱水費用がか*



【0013】〔式中、R¹は炭素数8～30のフェニル基で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基で置換されていてもよいアリール基を表わし、R²は水酸基又はR¹-O-(CH₂-CH₂-O)-基を表わし、nは1～30の整数を表わす。〕

このリン酸エステル系分散剤は、刺激性及び毒性が低く、安全性の高い分散剤である。式(1)において、R¹は好ましくは炭素数8～23のアルキル基又はモノアルキルフェニル基である。nは2～15であるのが好ましい。R²がR¹-O-(CH₂-CH₂-O)-基である場合には、2つのR¹-O-(CH₂-CH₂-O)-基は同一であるのが好ましい。代表的かつ好ましいR¹の例としては、ノニルフェニル基、オクチルフェニル基、トリデシル基、ラウリル基、2-エチルヘキシル基、オクタデシル基及びドデシルフェニル基等が挙げられる。市場で入手し得るこのリン酸エステル系分散剤は、通常はリン酸モノエチルとリン酸ジエチルとの混合物であ

* さみ経済的に不利である。しかしモノマー濃度が高過ぎると自己架橋が起り易く、その結果、生成する樹脂の吸水容量が低下し易い。好適なモノマー濃度は一般に3.5～4.5重量%である。

【0010】重合開始剤としては、懸濁重合で常用されている過酸化水素、過硫酸塩、アゾ系開始剤などのラジカル発生剤を用いればよい。重合開始剤の濃度も得られる樹脂の吸水性能に影響し、一般に重合開始剤の濃度が高くなると自己架橋が起こり易くなり、生成する樹脂粒子の吸水容量が低下し易い。モノマー水溶液中には、更に次亜リン酸ナトリウムのような連鎖移動剤を含有させてもよい。連鎖移動剤を含有させると不均一な自己架橋が抑制されるので、生成する樹脂粒子の架橋密度が低下すると共に樹脂粒子の品質が向上する。次亜リン酸ナトリウムはモノマー中に1～10¹ ppm、特に1.0～5×10³ ppmとなるように含有させるのが好ましい。

【0011】重合媒体の疎水性有機溶媒としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族又は脂環族炭化水素や、ベンゼン、トルエン、キレン等の芳香族炭化水素が用いられるが、水より低沸点で水と共に沸混合物を形成するものを用いるのが好ましい。通常はn-ヘキサン、n-ヘプタン又はシクロヘキサンなどが用いられる。疎水性有機溶媒中には、モノマー水溶液を分散させるため、式(1)で表わされるリン酸エチル系分散剤を存在させるのが好ましい。

【0012】

【化1】



る。リン酸エチル系分散剤は、疎水性有機溶媒中に0.01～5重量%存在させる。0.05～2重量%、特に0.05～1重量%存在させるのが好ましい。存在量が少な過ぎると、所望の分散効果が得られず、逆に多過ぎると生成した樹脂粒子を乾燥させるときに凝集を起す傾向がある。

【0014】重合反応は、重合開始剤にもよるが、通常は40～150℃で行われる。高温過ぎると自己架橋が盛んとなって、生成する樹脂の吸水容量が低下し易い。逆に低温過ぎると重合に長時間を要するばかりでなく、突発的な重合を引き起こして塊状物を生成する恐れがある。好適な重合温度は60～90℃であり、特に疎水性有機溶媒の過流条件下で重合を行うのが好ましい。本発明に係る高吸水性樹脂を製造するには、先ずこのような重合条件下に維持されている疎水性有機溶媒中に、モノマー水溶液を逐次供給しつつ懸濁重合させて、所望の平均粒子径を有する重合体粒子を生成させる。通常はモノ

(4)

特開2001-106728

5

マー水溶液を一定速度で供給するが、途中で供給速度を変化させてもよい。生成した重合体粒子には、次いで架橋剤を反応させて、粒子の表面に架橋層を形成させる。架橋剤としては、モノマーの官能基と反応し得る官能基、好ましくはグリジルエーテル基を複数個有する化合物を用いる。通常はエチレンジアクリル酸ジグリジルエーテルを用いる。この架橋剤は、重合体粒子と均一に反応させるため、通常は溶媒で希釈して用いられる。重合体粒子の含水率が高いと架橋剤が粒子内部にまで浸透し易いので、重合体粒子の含水率は20%程度に調整しておくのが好ましい。架橋剤の使用量はモノマーに対し通常10～10⁴ ppm、好ましくは50～5000 ppmである。架橋剤の量が多いと生成する樹脂は吸水しても変形し難くなるが、吸水容量は低下する。架橋剤にもよるが、一般に架橋剤の最も好ましい使用量はモノマーに対して100～500 ppmである。

【0015】

$$\text{吸収容量} = (W_3 - W_1) / W_2$$

6

* 【実施例】以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、吸水容量、平均粒子径、通液速度及び¹H-NMR緩和時間に下記により測定した。

吸水容量：250メッシュのナイロン袋(200×100mmの大きさ)を室温の0.9重量%食塩水に30分間浸漬する。ナイロン袋を引上げ、空中に1.5分間懸垂する。これを遠心分離機を用いて90Gで90秒間脱水したのち、その重量(W₁ g)を秤量する。樹脂粒子0.50gをとり、その重量(W₂ g)を精秤する。これを上記のナイロン袋に入れ、室温の0.9重量%食塩水に30分間浸漬する。ナイロン袋を引上げ、空中に1.5分間懸垂する。これを遠心分離機を用いて90Gで90秒間脱水したのち、その重量(W₃ g)を秤量する。

【0016】

【数1】

$$(g/g-\text{高吸水性樹脂})$$

、¹H-NMR緩和時間；

測定装置：Varian社製Unity-400型を用いた。磁場の強度は9.3949T、水素核の共鳴周波数は399.944MHzである。

試料の調製：乾燥させた樹脂5mgを5mmφのNMR管に入れ、重水(D₂O)を加えて全量を500mgとした。樹脂を均一に膨潤させるため細い棒で軽くかきませ、遮光下、室温に24時間放置して平衡膨潤させた。

測定：¹CPMG(Carr-Purcell Meiboom-Gill sequence)法を用いた。パルスシーケンス中の- τ -180度パルス- τ -コニットをn回繰り返すことにより、スピニエコー信号を得る。この際、 τ は2.50μs以下、また90度パルスは3.0μs以下に設定する。なお、樹脂の主鎖はCH₂とCH骨格からなり、それぞれの¹H核の緩和時間は異なるが、便宜上、両者の足し合せた信号強度を用いる。その信号強度をn × (2τ + 180度パルス)時間に対してプロットし、信号強度が初期値(n=0の場合)の1/e(eは自然対数の底)になる時間から緩和時間を求めた。典型的なスペクトル変化図を図2に示す。

【0021】実施例1

40 アクリル酸20.7gに水13.5gを加え、冷却しつつこれに25重量%水酸化ナトリウム水溶液34.6.2gを加えて中和した。さらに過硫酸カリウム0.104g及び次亜リン酸ナトリウム・1水和物0.021gを添加してモノマー水溶液とした。搅拌機、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を付設した容量3リットルの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン624gを入れ、これに分散剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸(第一工業製薬社製品、ブライサーフA210G、オキシエチレン基の平均重合度約50)1.56gを加え、400rpmで搅拌した。フラ

【0017】平均粒子径；ASTM式標準篩を、上から8メッシュ、12メッシュ、20メッシュ、32メッシュ、40メッシュ、60メッシュ、80メッシュ、100メッシュ、120メッシュ、150メッシュ及び受皿の順に組み合せ、最上段の篩に樹脂粒子約50gを入れる。ロータップ式自動振盪機で1分間振盪する。各篩及び受皿上の樹脂粒子の重量を秤量し、その合計を100%として重量分率により粒径分布を求める。重量分率で50%の粒子径を平均粒子径とする。

【0018】通液速度；図1に示すバイオカラムBC(Geberai社製、CE-30K；内径25.8mm、長さ500mmの円筒の下部にガラスフィルターを装着し、下端部にコックを設けたもの)を用いて測定する。カラムに0.9重量%食塩水200mlを入れたのち、樹脂粒子0.50gをゆっくりと投入する。上端開口部にゴム栓をし、5分間経過後に上下に3回往復転倒させて振り混ぜる。直立させて更に25分間放置後コックを開放して、液面が100mlの標線のところに低下するまで液を流出させ、コックを閉じる。樹脂粒子が舞い上がらないように注意しながら、0.9重量%食塩水を液面が200mlの標線のところに到達するまで供給する。樹脂粒子が十分に沈降していることを確認してから、コックを開いて液を流出させ、液面が150mlの標線と100mlの標線の間を通過する時間と測定する。

【0019】

【数2】

$$\text{通液速度 (m l / 分)} = 50 \times 60 / \text{時間 (秒)}$$

【0020】なお、食塩水の温度は室温である。また、樹脂が存在しない場合には、液面が150mlの標線と100mlの標線の間を通過する時間は6.8秒である。

(5)

特開2001-106728

8

7
 スコを窒素置換したのち75°Cに昇温してシクロヘキサンを還流させた。これに前述のモノマー水溶液を一定速度で60分間かけて添加した。添加終了後、さらに75°Cで30分間保持したのち、シクロヘキサンとの共沸によって、生成した樹脂の含水率が20%（湿量基準）になるまで脱水した。脱水終了後、搅拌を停止して樹脂を沈降させ、デカンテーションによってシクロヘキサンを除去した。

【0022】上記で得られた湿润樹脂粒子40gとシクロヘキサン140gを300ミリリットルのナスフラスコに入れ、これにグリセロールポリグリジルエーテル（ナガセ化成社製品、デナコールEX314）0.0119gを含むシクロヘキサン3.4gを添加した。60°Cで30分間保持したのち加熱してシクロヘキサンを沸騰させ、シクロヘキサンの還流下に30分間保持した。次いでシクロヘキサンを除去し、得られた樹脂粒子を80°Cで減圧乾燥した。結果を表-1に示す。また、このものの電子顕微鏡写真を図3に示す。

【0023】実施例2

搅拌機の回転数を380rpmとした以外は、実施例1と全く同様にして高吸水性樹脂を製造した。結果を表-1に示す。また、このものの電子顕微鏡写真を図4に示す。

比較例1

搅拌機の回転数を290rpmとした以外は、実施例1と全く同様にして高吸水性樹脂を製造した。結果を表-1に示す。また、このものの電子顕微鏡写真を図5に示す。

【0024】比較例2

アクリル酸232.4gに冷却しながら水77.4gを加え、更に同じく冷却下に25重量%水酸化ナトリウム水溶液413.2gを加えて中和した。これにN,N'-メチレンビスアクリルアシド0.1162g、過硫酸カリウム0.1934g及び次亜リン酸ナトリウム・1

水和物0.0464gを加えてモノマー水溶液とした。

【0025】搅拌機、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を付設した容量2リットルの四つ口丸底フラスコに室温のシクロヘキサン325.4gを入れ、これにソルビタンモノステアレート(HLB=4.7)を1.627g添加し、フラスコを窒素ガスで置換した。これに上記で調製したモノマー水溶液361.5gを加え、フルゾーン翼を備えた搅拌機で165rpmで搅拌してモノマー水溶液を液滴に分散させた。次いで昇温させたところ、55°C近辺で重合が開始し、液温は一時的に77°Cまで上昇した。70°Cで30分間反応させたのち搅拌機の回転数を350rpmに上昇させた。モノマー水溶液36.2gを加えて70°Cで30分間保持したのち、生成した樹脂粒子を含むスラリー50°Cに冷却した。

【0026】モノマー水溶液160.0gに、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー（東邦化学社製品、ペポールB1.84、HLB=10.1)3.47gと、ドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン塩（第一工業製薬社製品、ネオゲンT)3.47gを加えて溶解させた。上記の樹脂粒子を含むスラリーを400rpmで搅拌し、これに上記で調製した界面活性剤を含むモノマー水溶液を20°Cで添加した。スラリーはやや粘稠性を帯びた状態となり、添加したモノマー水溶液はほぼ全量が樹脂粒子に吸収された。搅拌機の回転数を540rpmとして昇温したところ、約55°Cで重合が開始された。70°Cで約1.5分間保持したのち、シクロヘキサンとの共沸によって生成した樹脂の含水率が20%になるまで脱水した。以後は実施例1と全く同様に処理して高吸水性樹脂を得た。結果を表-1に示す。また、このものの電子顕微鏡写真を図6に示す。

【0027】

【表1】

(6)

特開2001-106728

9

10

表-1

	横緩和時間 (ミリ秒)	平均粒子径 (μm)	平均粒子径 横緩和時間 (μm/ミリ秒)	吸水容量 (g/g)	通液速度 (ml/分)
実施例1	6.2	545	88	55	300
実施例2	6.3	380	60	60	300
比較例1	6.6	230	35	61	176
比較例2	8.9	435	49	57	125
比較例3 ^{*1}	7.4	360	49	55	250
実施例4 ^{*2}	8.8	430	49	56	94

^{*1} 市販の紙おむつから取出した高吸水性樹脂、破碎品^{*2} 市販の紙おむつから取出した高吸水性樹脂、破碎品

【0028】

【図面の簡単な説明】

【図1】通液速度の測定装置

【図2】¹H-NMRのスペクトル変化図の1例

【図3】実施例1の高吸水性樹脂の電子顕微鏡写真

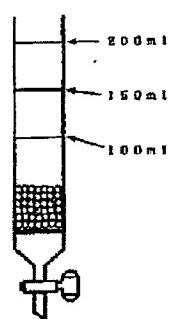
* 【図4】実施例2の高吸水性樹脂の電子顕微鏡写真

【図5】比較例1の高吸水性樹脂の電子顕微鏡写真

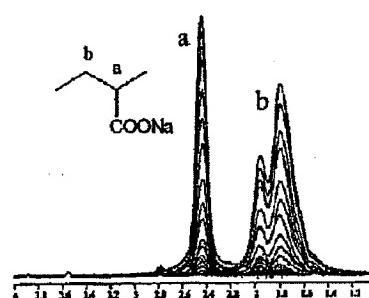
【図6】比較例2の高吸水性樹脂の電子顕微鏡写真

【図7】比較例3の高吸水性樹脂の電子顕微鏡写真

【図1】



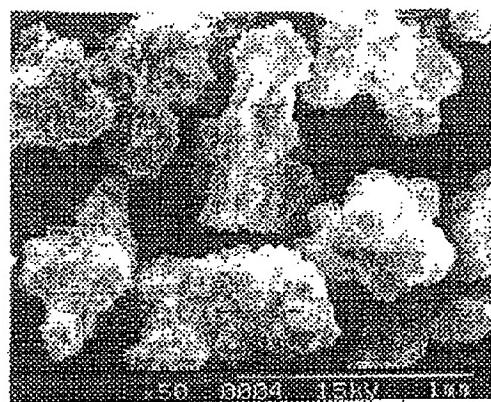
【図2】



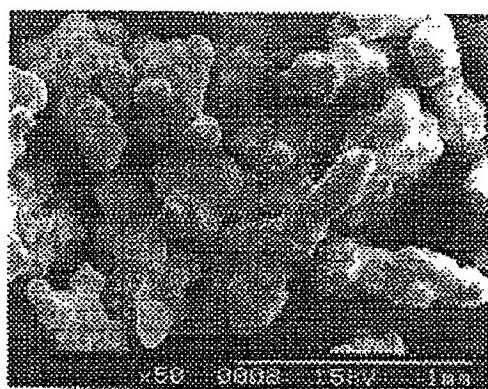
(7)

特開2001-106728

【図3】



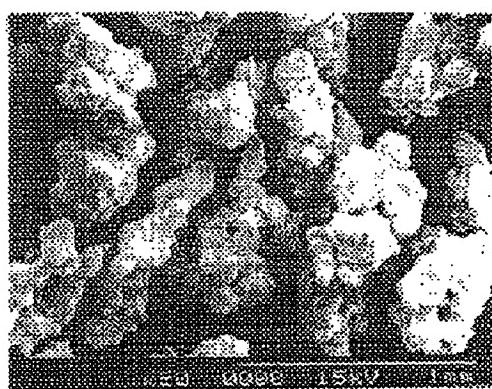
【図4】



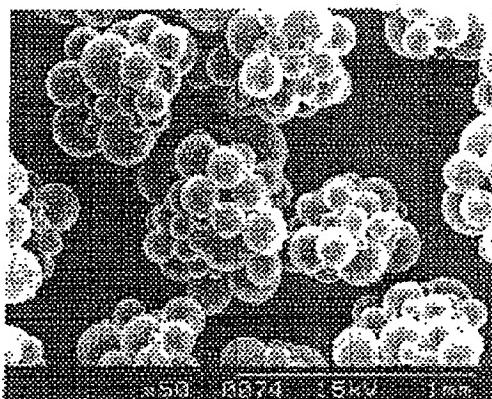
(8)

特開2001-106728

【図5】



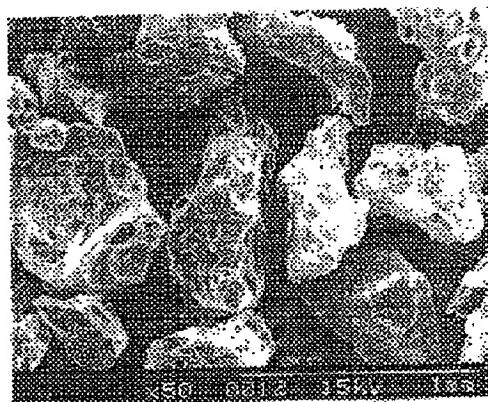
【図6】



(9)

特開2001-106728

【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 坂出 育幸
三重県四日市市東邦町1番地 三義化学株
式会社四日市事業所内

Fターム(参考) 4J011 JA04 JB08 JB09 JB25 NM27
4J100 AJ02P AL62Q AM15P AM23Q
CA01 CA04 FA04 FA21 FA30